

7. Blevins G.S., Jache A.W., Gordy W. Millimeter wave spectra of AsH₃ and AsD₃ // Phys. Rev. – 1955. – V. 97. – P. 684–692.
8. Helminger P., Beeson Jr E.L., Gordy W. Microwave spectra and molecular constants of arsine and stibine // Phys. Rev. A. – 1971. – V. 3. – P. 122–135.
9. McRae G.A., Gerry M.C.L., Wong M., Ozier I., Cohen E.A. Microwave spectra of deuterated arsines: distortion moment transitions of AsD₃, microwave spectra of AsH₂D and AsHD₂, and the structure of arsine // J. Mol. Spectrosc. – 1987. – V. 123. – P. 321–331.
10. McConaghie V.M., Nielsen H.H. A study of the high frequency fundamental bands in the spectrum of AsH₃ and AsD₃ // Phys. Rev. – 1949. – V. 75. – P. 633–642.
11. Bürger H., Jerzembeck W., Ruland H., Wirtz M. High resolution FTIR spectra of AsD₃ in the 20–1000 cm⁻¹ region. The ground, $\nu_3=1$ and $\nu_4=1$ states // Molec. Phys. – 2000. – V. 98. – № 9. – P. 589–597.
12. Ulenikov O.N., Malikova A.B., Alanko S., Koivusaari M., Anttila R. High-resolution study of the 2 ν_5 hybrid band of the CHD₃ Molecule // J. Mol. Spectrosc. – 1996. – V. 179. – P. 175–186.
13. Улеников О.Н. Обратные задачи молекулярной спектроскопии: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Томск, 1984. – 375 с.
14. Ulenikov O.N. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules // J. Mol. Spectrosc. – 1986. – V. 119. – P. 144–157.

УДК 544.52

ФОТОЛИЗ СИСТЕМ АЗИД СЕРЕБРА – МЕДЬ

Э.П. Суровой, С.М. Сирик, Л.Н. Бугерко

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

E-mail: epsur@kemsu.ru

Масс-спектрометрическим и спектрофотометрическим методами исследованы кинетические и спектральные закономерности формирования продуктов фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ в зависимости от интенсивности падающего света ($2,8 \cdot 10^{14} \dots 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) при $\lambda=365$ нм и времени экспонирования. Создание систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, предварительная обработка их светом $\lambda=365$ нм наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ приводит к расширению области спектральной чувствительности азидов серебра. Предложена модель фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, включающая генерацию, рекомбинацию и перераспределение в контактом поле электрон-дырочных пар, формирование микрогетерогенных систем азидов серебра – серебро (продукт фотолиза) и образование азота. Показано, что диффузия подвижного иона серебра к нейтральному центру лимитирует процесс фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$. Рассчитаны удельная скорость, скорость и константа скорости фотолиза.

Решение задач направленного регулирования фотохимической и фотоэлектрической чувствительности неорганических солей представляет для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [1–6]. Постановка подобных исследований, наряду с их технической актуальностью [3, 4, 6], может быть полезным инструментом для выяснения механизма процесса разложения твердых тел [1, 2, 4, 5]. Среди разнообразных светочувствительных соединений особое место занимают азиды тяжелых металлов (АТМ) [7]. Относительно несложный состав и структура, высокая фоточувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав конечных продуктов фотолиза делают АТМ удобными модельными объектами исследований [8, 9]. Ранее [10] было установлено, что создание контактов азидов серебра с полупроводниками, наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азидов серебра, приводит к расширению области спектральной чувствительности.

В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на исследование кинетических и спектральных закономерностей фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ до, в процессе и после предварительного разложения и выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения медью фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азидов серебра.

Объекты и методы исследования

Азид серебра марки А1 ($\text{AgN}_3(\text{A}_1)$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0,2 н растворы дважды перекристаллизованного технического азидата натрия и нитрата серебра (марки хч) при pH 3, $T=293$ К. $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ прессовали в таблетки массой 150 мг при давлении $4 \cdot 10^3$ кгс·см⁻². Системы готовили: 1) перемешиванием дозированных количеств азидов серебра и меди (Cu) в сухом состоянии и в этиловом спирте, с последующей сушкой и прессованием таблеток при давлении $4 \cdot 10^3$ кгс·см⁻², 2) нанесением Cu на таблетки азидов серебра методом термического испарения при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ Па, используя вакуумный универсальный пост (ВУП-5М). Толщина слоев кадмия варьировалась в пределах 500...1500 Å. При сопоставлении результатов и построении кривых спектрального распределения скорости фотолиза (V_ϕ) и фототока (i_ϕ) пропускание света через Cu учитывалось.

Измерения кинетических кривых V_ϕ и i_ϕ образцов проводили при давлении $1 \cdot 10^{-5}$ Па. В качестве датчика при измерении V_ϕ использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота. Измерения i_ϕ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7–30 либо электрометр ТР-1501 [11]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после

облучения образцов измеряли при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ Па [10], используя специально сконструированное устройство [12], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1, и при давлении 101,3 кПа на спектрофотометрах СФ-10 и SPECORD-M40 с приставкой на отражение 8° . В качестве источника света применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого спектрального диапазона излучения использовали монохроматор SPM-2 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили, используя радиационный термоэлемент РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом серебра, Cu и относительным платиновым электродом измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [13].

Результаты и обсуждение

При исследовании кинетических закономерностей фотолиза и фототока $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ и систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ в зависимости от интенсивности ($2,8 \cdot 10^{14} \dots 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$) и спектрального состава падающего света ($\lambda = 300 \dots 1500$ нм) было установлено, что кинетические кривые V_ϕ и i_ϕ коррелируют (рис. 1).

Создание контактов $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ с Cu приводит к увеличению V_ϕ и i_ϕ азидов серебра. При экспонировании образцов светом $\lambda = 365$ нм в интервале интенсивностей от $2,8 \cdot 10^{14}$ до $3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ реализуются кривые, состоящие из пяти участков: I – начального (с максимумом), II – стационарного, III – ускорения, IV – насыщения, V – темнового постгазовыделения. Предварительный прогрев систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ при давлении $P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па,

продолжительное хранение образцов в атмосферных условиях, засветка рассеянным белым светом приводят к уменьшению максимума на кинетических кривых V_ϕ и i_ϕ . Повторное (после прерывания света на I и II участках) освещение образцов не приводит к заметному изменению V_ϕ и i_ϕ на II, III, IV участках кинетических кривых V_ϕ и i_ϕ (рис. 1), при этом значения V_ϕ и i_ϕ на участке I уменьшаются (рис. 1, кривая 3). Предварительное экспонирование образцов в течение времени достижения участка IV приводит к монотонному увеличению V_ϕ и i_ϕ до постоянных значений (рис. 1, кривая 4). Хранение в течение 12 ч и более при давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Па предварительно экспонированных образцов приводит к частичному восстановлению формы кривой (максимум на участке I не восстанавливается). Кривые темнового постгазовыделения спрямляются в координатах $\ln C_{\text{N}_2} = f(\tau)$. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln C_{\text{N}_2} = f(\tau)$ оценили значения констант скорости (k) после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых V_ϕ (табл. 1).

Таблица 1. Константы скорости постгазовыделения

Образец	Константа k , с $^{-1}$		
	Участок I	Участок II	Участок III
$\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$	$(1,30 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(1,42 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(1,19 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$
$\text{AgN}_3(\text{A}_1)$	$(1,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(1,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(1,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$

Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ изучали путем измерений ДО образцов в процессе обработки их светом из области собственного поглощения азидов серебра в интервале интенсивностей падающего света ($2,8 \cdot 10^{14} \dots 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$). Было

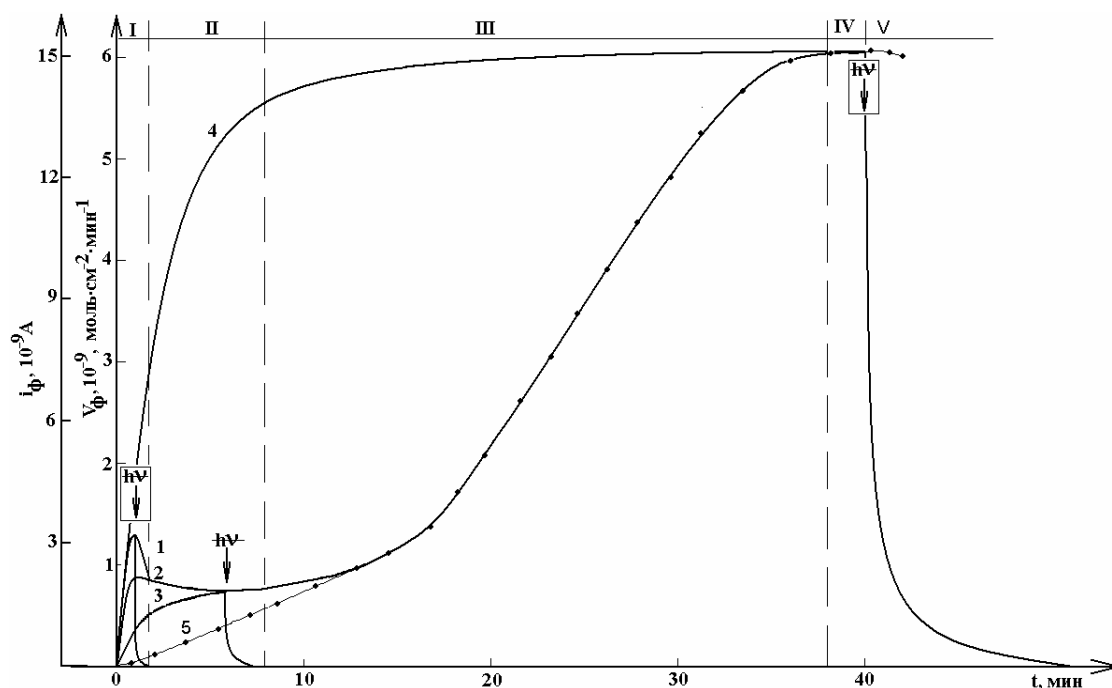


Рис. 1. Кинетические кривые скорости фотолиза и фототока систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ до (1) и после прерывания света на I (2), II (3), IV (4) участках, рассчитанная кривая V_ϕ (5) при $\lambda = 365$ нм, $I = 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$. Стрелками обозначены моменты выключения света

установлено, что формирование систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ приводит к уменьшению ДО по сравнению с индивидуальным азидом серебра в области $\lambda=400\ldots 900$ нм. Длинноволновый край ДО систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ совпадает с измеренным для индивидуального азида ($\lambda=365$ нм).

Обработка образцов $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ светом из области собственного поглощения азид серебра приводит к существенным изменениям спектральных кривых ДО. При временах облучения образцов, соответствующих временам реализации нестационарного (I) и стационарного (II) участков кинетических кривых V_ϕ и i_ϕ , наряду с уменьшением ДО диапазоне $400\ldots 900$ нм на спектральных кривых ДО систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ (также как и для азид серебра [15]) появляются максимумы при $\lambda=440$ и 600 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка возрастания V_ϕ и i_ϕ (III) приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра. При временах освещения, соответствующих достижению участка (IV) на кривых V_ϕ и i_ϕ , заметных изменений в спектрах ДО не наблюдается. Хранение облученных образцов в течение 24 ч при 293 К и $P=101,3$ кПа приводит к частичному восстановлению ДО образцов в длинноволновой области спектра. Было установлено [14], что изменения в спектрах ДО $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ связаны с образованием фотолитического серебра, а широкие полосы с максимумами при $\lambda=420$ и 600 нм – с образованием частиц серебра со средним размером $d=40$ и 100 Å. На рис. 2 представлены результаты сопоставления кинетических зависимостей изменения концентрации фотолитического металла ($C_{\text{мс}}$), рассчитанные по результатам измерений кинетических кривых V_ϕ при различных ин-

тенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению диффузного отражения систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ в процессе облучения. Совпадения зависимостей, а также результаты работ [9, 14] свидетельствуют о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых диффузного отражения систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ обусловлены образованием серебра – продукта фотолиза азид серебра, а максимумы – формированием частиц серебра соответствующих размеров. Твердофазный (серебро) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ образуются в стехиометрическом соотношении, в основном, на поверхности образцов.

В табл. 2 приведены константы $V_\phi \text{AgN}_3(\text{A}_1)$ и систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S=f(\tau)$, $\ln C_{\text{мс}}=f(\tau)$.

Таблица 2. Константы скорости фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза (k_ϕ) и спектрам диффузного отражения ($k_{\text{до}}$), при $I=3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

Образец	$k_\phi, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{до}}, \text{с}^{-1}$
$\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$	$(2,20 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(2,40 \pm 0,18) \cdot 10^{-2}$
$\text{AgN}_3(\text{A}_1)$	$(4,50 \pm 0,35) \cdot 10^{-2}$	$(4,8 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$

Из табл. 2 видно, что константы скорости фотолиза азид серебра и систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ удовлетворительно совпадают. На рис. 3 приведены кривые спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ , построенные по стационарным значениям V_ϕ и i_ϕ (участок II кинетических кривых V_ϕ и i_ϕ). Видно, что создание систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ наряду с увеличением V_ϕ и i_ϕ в собственной области поглощения азид сере-

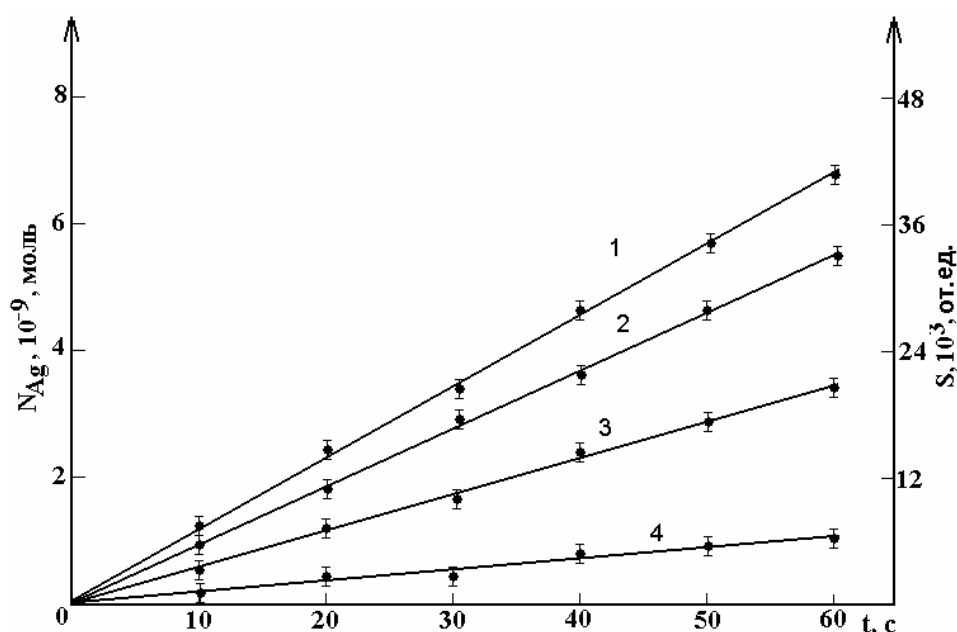


Рис. 2. Зависимость количества фотолитического серебра (N_{Ag}) и площадей (S), соответствующих изменению диффузного отражения образцов $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, от интенсивности падающего света I , квант·см⁻²·с⁻¹: 1 – $3,7 \cdot 10^{15}$, 2 – $2,6 \cdot 10^{15}$, 3 – $1,6 \cdot 10^{15}$, 4 – $2,8 \cdot 10^{14}$, при $\lambda=365$ нм

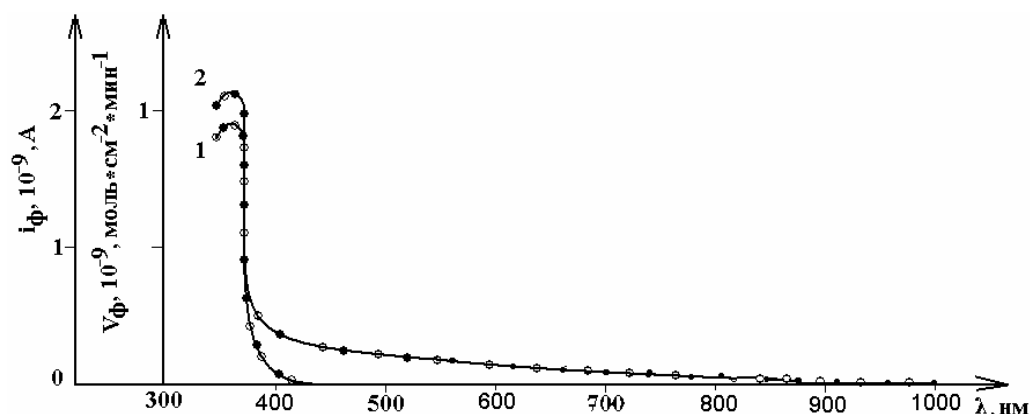


Рис. 3. Спектральные распределения скорости фотолиза и фототока $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ (1) и систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ (2), $I=3,17 \cdot 10^5 \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

бра приводит к расширению области спектральной чувствительности $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$. Для выяснения энергетического строения контактов азид серебра с Cu и причин, вызывающих наблюдаемые изменения медью V_ϕ и i_ϕ азид серебра в разных спектральных областях, были выполнены измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и КРП между азидом серебра, Cu и относительным платиновым электродом. Из анализа ВАХ и результатов измерений контактной разности потенциалов (табл. 3) было установлено, что в области контакта $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ возникает потенциальный барьер. Контакт $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ проявляет выпрямляющие свойства (прямому направлению соответствует внешнее напряжение, приложенное в направлении противоположном контактной разности потенциалов – плюс источника подан со стороны $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$).

Таблица 3. Контактная разность потенциалов между $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$, Cu и относительным платиновым электродом

Образец	КРП, В ($T=293 \text{ K}$)	
	$P=1 \cdot 10^5 \text{ Па}$	$P=1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$
$\text{AgN}_3(\text{A}_1)$	+0,54	+0,52
Cu	+0,07	+0,08

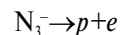
Полученные в настоящей работе и ранее [8–10, 14] результаты исследований свидетельствуют о том, что фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в системах $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ могут быть вызваны:

1. фотоэмиссией электронов (дырок) из металла в азид серебра;
2. перераспределением под действием контактного поля генерированных в $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ светом неравновесных электрон-дырочных пар;
3. компенсирующими потоками равновесных носителей заряда.

Эти процессы приводят к тому, что добавка металла может выступать в качестве донора или акцептора электронов.

Диаграмма энергетических зон систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, при построении которой использовали результаты исследований спектрального распределе-

ния V_ϕ и i_ϕ (рис. 3), контактной разности потенциалов [13] (табл. 3), внешней фотоэмиссии из азид серебра [15], спектров диффузного отражения $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ [14] и $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, приведена на рис. 4. При воздействии на системы $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ света из области собственного поглощения азид серебра имеет место интенсивная генерация неравновесных носителей заряда а азиде серебра (переход 1)



и фотоэмиссия дырок из металла в валентную зону азид серебра (переход 2). Генерированные в области пространственного заряда $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ пары носителей перераспределяются в контактном поле, обусловленном несоответствием работ выхода электронов из контактирующих партнеров и наличием собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) [13], с переходом электронов на уровни СПЭС (T_n^+) или непосредственно в металл (переходы 3, 4)

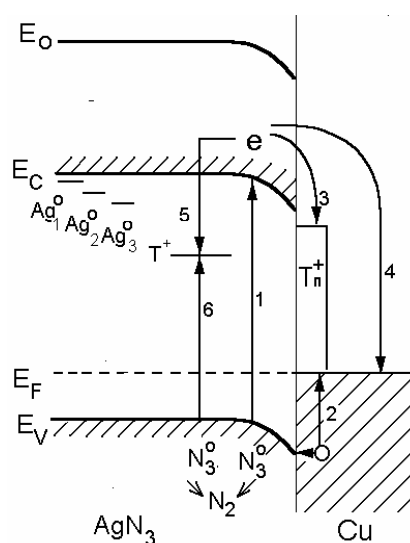
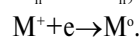
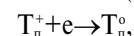
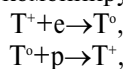
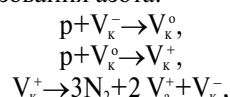


Рис. 4. Диаграмма энергетических зон систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_f – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, T – центр рекомбинации

Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой V_{ϕ} , составляет $\approx 0,002...0,01$, то часть фотоиндуцируемых носителей заряда рекомбинирует (переходы 5, 6)

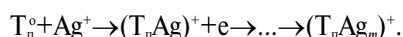


где T^+ – центр рекомбинации. Концентрация дырок в области пространственного заряда азидов серебра по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде будет возрастать. Возрастание концентрации дырок в области пространственного заряда серебра приводит к соответствующему увеличению i_{ϕ} и V_{ϕ} по принимаемым для фотолиза АТМ реакциям образования азота:

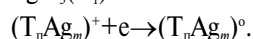


где V_a^+ и V_{κ}^- – анионная и катионная вакансии.

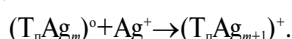
При фотолизе систем $AgN_3(A_1)$ – Cu одновременно с выделением азота образуется и фотолитическое серебро. Формирование частиц фотолитического серебра, по нашему мнению, происходит с участием СПЭС



Наблюдаемое уменьшение V_{ϕ} и i_{ϕ} на начальном участке (I) кинетических кривых в процессе и после экспонирования образцов (рис. 1) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы азидов серебра – серебро (продукт фотолиза). Генерированные в области пространственного заряда азидов серебра пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азидов серебра и фотолитического серебра, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $AgN_3(A_1)$ в металл



Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из фотолитического серебра в азид серебра (переход 2). Эти процессы, во-первых, приводят к возрастанию концентрации дырок и, как следствие, к увеличению V_{ϕ} и i_{ϕ} (участок III); во-вторых, могут стимулировать диффузию ионов серебра к растущим частицам



Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц серебра оценили время, в течение которого подвижный ион Ag^+ диффундирует к нейтральному центру $(T_n Ag_m)^0$.

Среднее время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [16]

$$\tau_n = e^2 / \sigma a k T,$$

где: e – заряд электрона, a – постоянная решетки $AgN_3(A_1)$, $5,6 \cdot 10^{-8}$ см, σ – удельная проводимость $AgN_3(A_1)$. При $T=293$ К $\sigma=1 \cdot 10^{-12}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [17], k – постоянная Больцмана, T – температура.

При $T=293$ К $\tau_n \approx 1,14 \cdot 10^2$ с, константа скорости диффузии Ag^+ к нейтральному центру $(T_n Ag_m)^0$ $k_1 \approx 1/1,14 \cdot 10^2 \approx 8,8 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$.

При условии, что концентрация центров роста (T_n^+) и скорость роста частиц серебра постоянная, зависимость скорости реакции от времени экспонирования, согласно [18], описывается уравнением:

$$w = \chi \tau^2 - 2 \chi \tau \times \left\{ \left(\sigma / \sqrt{2\pi} \right) \exp[-(\tau - a)^2 / 2\sigma^2] - \left(\sigma / \sqrt{2\pi} \right) \exp(-\tau^2 / 2\sigma^2) \right\} + \left[(\tau - a) / \sigma \sqrt{2\pi} \right] \int_0^{\tau} \exp[-(t - a)^2 / 2\sigma^2] dt$$

где $\chi = 2\pi(M^2/d^2)W_{уд}^3N$, M – молярная масса серебра, d – эффективная плотность серебра, $W_{уд}$ – удельная скорость реакции, N – количество частиц серебра, a – время, при котором скорость касания растущих ядер максимальна, σ – рассеяние случайных величин вокруг ее математического ожидания. Чем меньше σ , тем больше ядер соприкасается друг к другу к моменту времени $\tau=a$ и тем более равномерно распределены они на поверхности. Первый член правой части уравнения выражает скорость реакции при независимом росте ядер, а остальные – поправку, связанную с перекрыванием ядер. Параметр χ предварительно определяли из данных для начального участка кинетической кривой (рис. 1, кривая 1) [18]:

$$n_a = \int_0^a w d\tau = \frac{1}{3} \chi a^3,$$

где n_a – количество превращенного вещества. Параметр a и σ определяли, сопоставляя кинетическую кривую V_{ϕ} (рис. 1) с калибровочными кривыми, построенными при различных значениях a и σ по ур. (1). Получили, что при $\chi=1,1 \cdot 10^{-11}$ моль·мин $^{-3}$ $a=21$ мин и $\sigma=13$. Согласно [18], удельная скорость образования частиц серебра

$$W_{уд} = 2 \chi a^2 / \pi g S_{уд},$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность азидов серебра, равная $6 \cdot 10^6$ см 2 ·моль $^{-1}$ [19], g – навеска исходного образца.

Поскольку коэффициент поглощения для азидов серебра при $\lambda=365$ нм составляет $\sim 10^5$ [20], то процесс фотолиза протекает на глубине до 10^{-5} см, возможно вместо значения g , использовать $g_1=5 \cdot 10^{-7}$ моль, рассчитанное из кривой полного разложения азидов серебра. При g_1 получили, что $W_{уд}=1,26 \cdot 10^{-9}$ моль·с $^{-1}$.

Рассчитанная кривая скорости образования частиц серебра представлена на рис. 1 (кривая 5). По тангенсу угла наклона зависимости $\ln C_{Ag} = f(\tau)$, где C_{Ag} – концентрация фотолитического серебра, оценили константу скорости роста частиц фотолитического серебра ($k_2=5,3 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$). Константа скорости k_2 удовлетворительно согласуется с рассчитанной константой скорости диффузии иона серебра Ag^+ к растущей частице серебра (k_1) и с константами скорости темнового постгазовыделения (k) (табл. 1) и фотолиза (k_{ϕ}) (табл. 2), определенными из экспериментальных данных. Совпадение значений k_{ϕ} , k , k_1 , k_2 дают основание предположить, что лимитирую-

шей стадией фотолиза и темнового постгазовыделения для систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ является диффузия ионов серебра к нейтральному центру (T_{Ag_m})⁰. В процессе фотолиза граница раздела контактов азид серебра – медь покрывается слоем фотолитического серебра, и при больших степенях превращения

фотоэлектрические процессы в системах $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ будут в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе азид серебра – серебро (продукт фотолиза) – медь.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbilar J.J. Possible use of certain metallic azides for the development of dry photographic process // J. Photog. Science. – 1971. – V. 19. – P. 25–37.
2. Levy B., Lindsey M. Semiconductor sensitization of photosensitive materials. Part II. Spectral sensitization silver halides with PbO – photographic diode // Phot. Sci. and Eng. – 1973. – V. 17. – № 2. – P. 135–141.
3. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. – М.: Наука, 1980. – 384 с.
4. Горяев М.А., Пименов Ю.Д. Управление процессами формирования изображения в неорганических светочувствительных материалах // Успехи научной фотографии. – 1980. – Т. 20. – С. 96–105.
5. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярун О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
6. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. – М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 288 с.
7. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. – М.: Иностранная литература, 1962. – 243 с.
8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз гетеросистем «азид свинца – кадмий» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 95–99.
9. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз систем «азид свинца – теллурид кадмия» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 85–88.
10. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид серебра – оксид меди (I) // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 5. – С. 19–27.
11. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем азид свинца – металл // Материаловедение. – 2002. – № 9. – С. 27–33.
12. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суrowой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
13. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Определение работы выхода электрона из азидов серебра, свинца и таллия // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 162–164.
14. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Сирик С.М. Закономерности образования твердофазного продукта фотолиза азид серебра // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 10. – С. 68–71.
15. Захаров Ю.А., Колесников Л.В., Черкашин А.Е., Кашеев С.В. Исследование методом внешней фотоэмиссии электронной структуры азид серебра // Известия вузов. Сер. Физика. – 1975. – № 6. – С. 44–50.
16. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 399 с.
17. Гасьмаев В.К. Исследование механизма термического разложения азид серебра электрофизическими методами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1973. – 19 с.
18. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и механизм. – М.: Наука, 1980. – 264 с.
19. Савельев Г.Г., Захаров Ю.А., Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и его оптическая сенсибилизация // Журн. науч. и прикладной фото- кинематографии. – 1969. – Т. 14. – № 6. – С. 466–468.
20. Диамант Г.М. Неравновесная проводимость в процессе фотохимической реакции в азиде серебра: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Кемерово, 1986. – 22 с.